

学校编码: 10384
学号: 19320051301927

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钼、钌、铱芳香杂环化合物的光谱电化学研究
Spectroelectrochemical Study of Aromatic Osmacycles,
Ruthenacycles and Iridacycles

刘 启 玄

指导教师姓名: 何 旭 敏 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2008 年 12 月

论文答辩时间: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 紫外-可见薄层光谱电化学概述	1
1.1.1 光谱电化学简介	1
1.1.2 紫外-可见薄层光谱电化学简介	2
1.1.3 紫外-可见薄层光谱电化学的优点	3
1.1.4 紫外-可见薄层光谱电化学的应用	3
1.2 光谱电化学方法在金属有机领域的应用	5
1.3 金属杂呋喃研究进展	7
1.3.1 金属杂呋喃合成方法	7
1.3.2 钌杂呋喃研究进展	9
1.4 本论文的设想与目的	12
1.5 参考文献	12
第二章 实验方法	20
2.1 循环伏安测定	20
2.2 紫外-可见薄层光谱电化学测定	21
2.2.1 薄层光谱电化学恒电位测定	22
2.2.2 薄层单 / 双电位阶跃计时吸收法	22
2.3 X-射线单晶衍射	23
2.4 核磁共振光谱	23
2.5 元素分析	23
2.6 红外光谱	23
第三章 金属钌苯和钌苯的光谱电化学研究	24
3.1 前言	24

3.2 结果与讨论	25
3.2.1 钺苯和钒苯的现场紫外-可见薄层光谱电化学研究	25
3.2.2 不同配体取代钺苯和钒苯的现场紫外-可见薄层光谱电化学研究	32
3.3 小结	37
3.4 实验部分	38
3.5 计算方法和模型选择	38
3.6 参考文献	39
第四章 金属钒和铀为中心的配合物的光谱电化学研究	42
4.1 前言	42
4.2 结果与讨论	43
4.2.1 三(乙酰丙酮)合钒(III)的光谱电化学研究	43
4.2.2 共轭桥联铀氧杂六元环双核配合物的光谱电化学研究	50
4.3 小结	56
4.4 实验部分	56
4.5 参考文献	57
第五章 光化学反应合成钺杂呋喃	61
5.1 前言	61
5.2 结果与讨论	62
5.3 小结	70
5.4 实验部分	70
5.5 参考文献	72
第六章 论文的创新性和研究工作的展望	74
硕士期间发表的论文	76
致 谢	77

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief Introduction of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry	1
1.1.1 Introduction of Spectroelectrochemistry	1
1.1.2 Introduction of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry	2
1.1.3 Advantages of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry	3
1.1.4 Applications of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry	3
1.2 Applications of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry in Organometallic Chemistry	5
1.3 Research and Progress of Metallafurans	7
1.3.1 Synthetic Methods of Metallafurans	7
1.3.2 Research and Progress of Osmafurans	9
1.4 Scheme and Objective of the Dissertation	12
1.5 References	12
Chapter 2 Experimental Methods	20
2.1 Cyclic Voltammetric Methods	20
2.2 UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemical Methods	21
2.2.1 Potentiostatic Method of UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemistry	22
2.2.2 Single/Double Potential Step UV-vis Thin Layer Chronoabsorptiometry	22
2.3 Single Crystal X-ray Diffraction	23
2.4 NMR Spectroscopy	23
2.5 Elemental Analysis	23
2.6 IR Spectroscopy	23
Chapter 3 Spectroelectrochemical Studies of Osmabenzenes and	

Ruthenabenzenes	24
3.1 Introduction	24
3.2 Results and Discussion	25
3.2.1 In Situ UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemical Studies of Osmabenzenes and Ruthenabenzenes	25
3.2.2 In Situ UV-vis Thin Layer Spectroelectrochemical Studies of Osmabenzenes and Ruthenabenzenes with Different Substituted Ligands ..	32
3.3 Conclusions.....	37
3.4 Experimental Section	38
3.5 Calculation Method and Model Selection	38
3.6 References.....	39
Chapter 4 Spectroelectrochemical Studies of Two Ru- and Ir-centered Coordination Complexes	42
4.1 Introduction.....	42
4.2 Results and Discussion	43
4.2.1 Spectroelectrochemical Studies of Tris(actylacetate) Ruthenium(III).....	43
4.2.2 Spectroelectrochemical Studies of a Bimetallic Iridium Complex	50
4.3 Conclusions.....	56
4.4 Experimental Section	56
4.5 References.....	57
Chapter 5 Synthesis of Osmafuran via Photochemical Reaction ..	61
5.1 Introduction.....	61
5.2 Results and Discussion	62
5.3 Conclusions.....	70
5.4 Experimental Section	70
5.5 References.....	72
Chapter 6 Innovation and Future Work.....	74
Papers Published During the Study for Master Degree	76

Acknowledgements	77
-------------------------------	----

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

含过渡金属的有机共轭体系以其特殊的分子结构、化学活性、物理性能及潜在的应用前景，在金属有机化学中居重要地位。金属苯是一种金属杂六元环式配合物，是苯环中的一个 CH 基团被含配体的过渡金属片断取代而成。作为一种结构新颖的芳香金属杂环化合物，金属苯自 1982 年问世以来得到了长足的发展。本论文利用现场紫外-可见薄层光谱电化学方法对不同配体取代的钌苯和钉苯以及两种金属氧杂六元环配合物的光谱和电化学行为进行了研究，同时，通过新颖的光化学水解反应合成了一种芳香金属钌杂呋喃。主要包括以下三个方面的内容：

(1) 金属钌苯和钉苯的光谱电化学研究。结合理论计算，对钌苯和钉苯以及 SCN、2-2'-联吡啶、1,10-菲啰啉配位取代钌苯和钉苯的紫外-可见吸收光谱进行了归属，并对其光谱电化学性质进行了研究。在施加氧化电位的情况下，钌苯表现出更良好的光谱可逆性；而在施加还原电位的情况下，钉苯则具有更良好的光谱可逆性。

(2) 金属钉和铱为中心的配合物的光谱电化学研究。对三(乙酰丙酮)合钉(III)和一种共轭桥联铱氧杂六元环双核配合物的光谱和电化学性质进行了研究。利用循环伏安、微分脉冲伏安研究了两种配合物的氧化还原行为，通过薄层光谱电化学方法研究了配合物氧化和还原态的光谱电化学性质，计算出其动力学参数，并给出电子转移方程式。铱氧杂六元环双核配合物部分氧化后形成的混合价配合物的金属中心之间存在强烈的电子相互作用。

(3) 光化学水解反应合成钌杂呋喃。以 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2)$ 为前驱体，通过奇特的光化学水解反应合成了一种芳香金属钌杂呋喃，对其进行了系统表征，并提出了可能的反应机理。值得一提的是，紫外光辐射在反应中扮演了不可或缺的角色。

关键词：紫外-可见吸收光谱；薄层光谱电化学；金属苯；金属杂呋喃

Abstract

Transition-metal-containing conjugated organometallic complexes play an important role in organometallic chemistry research because of their special structural, chemical and physical properties as well as potential applications. Metallabenzenes are six-membered metallacycles analogous to benzene, in which one CH group has been replaced with an isolobal transition-metal fragment within a benzenoid ring. As a type of metallaheteroaromatic molecules with novel structures, rapid progress has been made in the chemistry of metallabenzenes since the first isolation of a metallabenzene was reported in 1982.

In this dissertation, the photophysical and electrochemical properties of a series of osmabenzenes and ruthenabenzenes with different ligands and two oxametallahexacyclic complexes have been studied using in situ UV-vis thin layer spectroelectrochemistry. Additionally, a new osmafuran, exhibiting aromatic character to some extent, is synthesized by a novel approach of photochemical hydrolysis reaction. The main working contents are brief described below:

(1) Studies of spectroelectrochemistry on osmabenzenes and ruthenabenzenes. The absorption spectra of osmabenzenes and ruthenabenzenes with different substituted ligands are assigned in some detail in combination with preliminarily theoretical calculation. The spectroelectrochemical properties are also studied. Osmabenzenes show better reversible spectra in oxidation potentials compared with those of ruthenabenzenes, while ruthenabenzenes show better reversible spectra in reduction potentials.

(2) Studies of spectroelectrochemistry on a ruthenium(III) complex and a bimetallic iridium complex. The spectro- and electrochemical properties of ruthenium(III) acetylacetonate and a bimetallic iridium complex with a conjugated organic chain bridge of special ten sp^2 -carbon are studied. Using cyclic and differential pulse voltammetry, the redox behaviors of both two complexes are investigated. Furthermore, the spectroelectrochemical properties of two complexes in oxidation and reduction potentials are discussed by thin layer spectroelectrochemistry. And the dynamic

parameters and electron-transfer formulas are given. There is some degree of electronic interaction between the two metal centres in the mixed-valence binuclear iridium complex due to a bridge consisting of a ten sp^2 -carbon chain as the coupling medium.

(3) Synthesis of a new osmafuran via photochemical hydrolysis reaction. A new osmafuran $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})]\text{Cl}$ is synthesized by a novel approach of photochemical hydrolysis reaction from $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2)$ precursor. A likely mechanism for the reaction is introduced. Noticeably, the ultraviolet radiation, affording sufficient reaction dynamic, plays an indispensable role in the formation of osmafuran. The X-ray crystal structure and NMR spectroscopic data of osmafuran show a planar metallacycle and delocalized π bonding around the ring, which indicate that the compound belongs to metallaheteroaromatic molecules.

Key words: UV-vis absorption spectrum; thin layer spectroelectrochemistry; metallabenzenes; metallafurans.

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 紫外-可见薄层光谱电化学概述

1.1.1 光谱电化学简介

光谱电化学是 60 年代初发展起来的交叉学科^[1-8]。单纯的电化学测量技术仅能获得电极 / 溶液界面结构和反应历程的间接信息。其主要缺点是只有纯粹的电化学测量而缺乏电极反应分子的特性, 没有关于反应产物或中间体的有用信息。而光谱电化学是把光谱技术和电化学方法结合起来, 在一个电解池内同时进行测量的一种方法。该方法的萌芽思想是 Adams R. N. 教授提出来的, 1960 年在指导他的研究生 Kuwana T. 进行邻苯二胺衍生物电氧化反应研究时, 他观察到电极反应伴随有溶液颜色的变化, 从而提出这样的设想“能不能设计出一种能‘看穿’的电极, 以光谱方法来识别形成的有色物质呢?”这个创造性思想终于在 1964 年由 Kuwana T. ^[7]实现了。光谱电化学从此发展壮大, 现已成为电化学分析领域中的一个重要分支。

通常光谱电化学以电化学为激发信号, 而体系对电激发信号的响应则以光谱技术进行检测, 两者密切结合, 发挥了各自的优点。如用电化学方法容易控制、调节物质的状态, 能定量产生试剂等, 而用光谱方法则有利于识别物质, 使过去以测量电流、电位、电容等宏观参数的研究深入到分子水平微观尺寸的研究。这样, 多种信息可同时获得, 对于研究电极过程机理、电极表面特性、鉴定反应过程的中间体、瞬间状态和产物性质、测量某些电化学参数如式电极电位 E^0 、电子转移数 n 、电极反应速率常数、扩散系数以及热力学常数等提供了十分有利的研究手段。

光谱电化学技术发展到今天, 已衍生出很多种方法, 可以从不同的角度对光谱电化学方法进行分类^[9]。(1) 按是否在电极 / 溶液界面状态和过程进行的同时进行观测, 可分为非现场型 (ex. situ) 和现场型 (in situ)。其中, 现场型是在电化学操作的同时对电解池内部进行观测的方法, 如现场紫外-可见吸收光谱、现场红外光谱等。(2) 按光的入射方式可分为透射法 (图 1-1a 和 b)、反射法 (图 1-1c 和 d) 和平行入射法 (图 1-1e 和 f)。其中, 透射法是入射光束垂直横穿光

透电极及其邻接溶液的方法。(3) 按电极附近溶液的厚度又可分为薄层光谱电化学法(图 1-1b 和 f)和半无限扩散光谱电化学法(图 1-1a 和 e)。其中, 薄层光谱电化学涉及的是电解池内电活性物质的耗竭性电解, 一般外加电激发信号的激发时间较长, 如电位阶跃实验中较长的电解时间或循环电位扫描实验中较慢的电位扫描速率等。

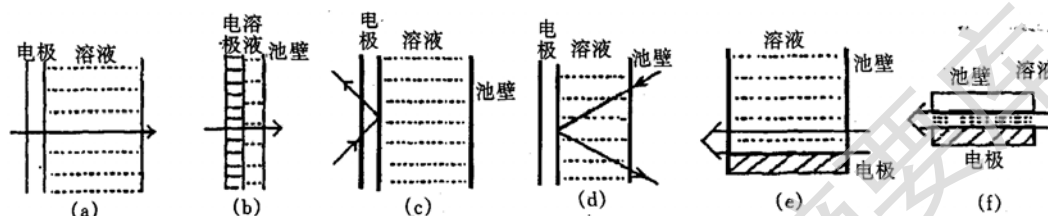


图 1-1 各种光谱电化学方法原理图

1.1.2 紫外-可见薄层光谱电化学简介

自从 1964 年 Kuwana T. 开创光谱电化学方法以来, 经过了 30 多年的发展历程, 紫外-可见光谱电化学方法已成为光谱电化学方法中最经典、最成熟的方法。紫外-可见光谱电化学方法在研究无机物^[10]、有机物、金属有机物和生物体系方面都得到了广泛的应用, 它不仅适用于研究可逆反应^[11]、准可逆反应^[12]及不可逆反应^[13], 还可以借助于媒介体, 研究某些生物反应^[14-16]; 配合示波显示, 可研究某些特殊反应, 追踪瞬变状态的生成与变化。紫外-可见光谱电化学方法应用广泛, 对于水溶液、非水溶液^[17]以及熔融盐体系, 无论低温或高温条件下均能进行动力学和热力学研究, 特别是有利于研究电极/溶液界面现象, 对于光谱电化学池的表征尤为直接可靠。此外, 紫外-可见光谱电化学方法所用仪器价格便宜, 所用光谱电化学池易于制备和表征, 方法操作简便, 所获得的反应中间体和产物分子的信息较多, 这些优点都赋予紫外-可见光谱电化学以强大的生命力。

紫外-可见光谱电化学一般都采用光透的方法, 即让光束直接穿过光透电极和电解池, 通过测量电极过程中产生或消耗的物质引起的光谱变化来研究电极过程。图 1-2^[18]给出了用于透射紫外-可见光谱测量的典型装置的方框图。光源经透镜组聚焦后, 经单色器进入电解池, 透射光用光电倍增管检测, 经放大及信号处理后用记录仪记录, 电化学扰动用恒电位仪来实现。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库